

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-198963  
(P2000-198963A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 D 175/04		C 0 9 D 175/04	4 J 0 3 8
5/08		5/08	4 K 0 2 6
C 2 3 C 22/17		C 2 3 C 22/17	
22/40		22/40	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-374742	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成10年12月28日 (1998.12.28)	(71) 出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
		(72) 発明者	古川 博康 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式 会社君津製鐵所内
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 低毒性かつ耐食性に優れるプレコート金属板用塗料

(57) 【要約】

【課題】 クロム系防錆顔料を使用することなく、クロム系防錆顔料を使用した場合に匹敵する耐食性を有する低毒性のプレコート用塗料を提供する。

【解決手段】 塗料中に、成膜性樹脂原料として、

(1) 官能基数が少なくとも3のポリエステルポリオール、(2) 2級の水酸基を少なくとも1個有するエポキシ樹脂にラクトン化合物またはアルキレンオキサイドを付加させた物および、(3) 有機ポリイソシアネートのブロック化物または有機ポリイソシアネートと活性水素化合物との反応により得られる末端にNCO基を有するプレポリマーのブロック化物を含有させ、かつ、非クロム系防錆剤として、水及び酸素の存在する環境下でリン酸イオンを放出するリン酸イオン源および、水及び酸素の存在する環境下でバナジン酸イオンを放出するバナジン酸イオン源を含有させる。リン酸イオン源及びバナジン酸イオン源は防錆顔料であってよい。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 成膜性樹脂原料として、(1) 官能基数が少なくとも3のポリエステルポリオール、(2) 2級の水酸基を少なくとも1個有するエポキシ樹脂にラクトン化合物またはアルキレンオキサイドを付加させた物および、(3) 有機ポリイソシアネートのブロック化物または有機ポリイソシアネートと活性水素化合物との反応により得られる末端にNCO基を有するプレポリマーのブロック化物を含有し、かつ、非クロム系防錆剤として、水及び酸素の存在する環境下でリン酸イオンを放出するリン酸イオン源および、水及び酸素の存在する環境下でバナジン酸イオンを放出するバナジン酸イオン源を含有することを特徴とする、低毒性かつ耐食性に優れたプレコート金属板用塗料。

【請求項2】 リン酸イオン源及びバナジン酸イオン源が防錆顔料である請求項1記載のプレコート金属板用塗料。

【請求項3】 防錆顔料が、リン化合物、バナジウム化合物を含有し、必要により網目修飾イオン源とガラス状物質の少なくとも一方を含有する混合物を焼成し粉碎したものであることを特徴とする請求項2記載のプレコート金属板用塗料。

【請求項4】 防錆顔料が、リン酸イオンを放出するリン化合物及びバナジン酸イオンを放出するバナジウム化合物の混合物であることを特徴とする請求項2記載のプレコート金属板用塗料。

【請求項5】 (1) 官能基数が少なくとも3のポリエステルポリオール、(2) 2級の水酸基を少なくとも1個有するエポキシ樹脂にラクトン化合物またはアルキレンオキサイドを付加させた物および、(3) 有機ポリイソシアネートのブロック化物または有機ポリイソシアネートと活性水素化合物との反応により得られる末端にNCO基を有するプレポリマーのブロック化物が、一液性熱硬化型樹脂組成物である、請求項1記載のプレコート金属板用塗料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、家電製品や建材等に使用される低毒性かつ高耐食性のプレコート金属板用塗料に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 建材、家電、雑貨、自動車などの分野においては、金属板を成形加工後に組立・塗装するという従来のポストコート方式に変わって、あらかじめ塗装された金属板（プレコート金属板：PCMと略す）を成形加工し、接合して製品とするプレコート方式が多く採用されるようになってきた。

【0003】 さらにPCMには、耐食性が要求されるため、現在では主にプライマー（下塗り）にクロム系の防錆顔料を含有させることにより、防錆力を高めている。

しかし、毒性の高いクロムの溶出による公害が懸念されるようになってきた。

【0004】 これに対し従来から、特開昭52-43830号公報、特開昭52-128979号公報、特開昭56-80454号公報、特開昭56-113383号公報等の開示されているように、無公害塗料として、モリブデン酸塩、リン酸塩、メタホウ酸バリウム等が報告されている。また、特開平5-84466号公報等を開示されているように、原板に鉄系めっきを施してから、リン酸塩系防錆顔料及びシリカを含有するプライマーを塗布する方法もある。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし前記モリブデン酸塩、リン酸塩、メタホウ酸バリウム等をプライマー層に含有させても、耐食性はクロム系顔料には匹敵しない。また、原板に鉄系めっきを施してからリン酸塩系防錆顔料及びシリカを含有するプライマーを塗布する方法は、鉄系めっきを施すという煩雑さがある。

【0006】 本発明は、上記課題を解決し、鉄系めっきを施した原板を使用することなく、クロム系顔料を使用した場合に匹敵する耐食性を有する低毒性のプレコート用塗料を提供することを目的とする。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために、様々な樹脂原料と非クロム系防錆剤とを組み合わせた塗料を作製し、その塗料を塗布したプレコート鋼板の耐食性を検討することにより、低毒性、耐食性を共に確保できる樹脂と防錆剤の組み合わせを見だし、本発明を完成させた。

【0008】 本発明は、成膜性樹脂原料として、(1) 官能基数が少なくとも3のポリエステルポリオール、

(2) 2級の水酸基を少なくとも1個有するエポキシ樹脂にラクトン化合物またはアルキレンオキサイドを付加させた物および、(3) 有機ポリイソシアネートのブロック化物または有機ポリイソシアネートと活性水素化合物との反応により得られる末端にNCO基を有するプレポリマーのブロック化物を含有し、かつ、非クロム系防錆剤として、水及び酸素の存在する環境下でリン酸イオンを放出するリン酸イオン源および、水及び酸素の存在する環境下でバナジン酸イオンを放出するバナジン酸イオン源を含有することを特徴とする、低毒性かつ耐食性に優れたプレコート金属板用塗料である。リン酸イオン源及びバナジン酸イオン源は防錆顔料であってよい。またこの防錆顔料として、リン化合物、バナジウム化合物を含有し、必要により網目修飾イオン源とガラス状物質の一方または両方を含有する混合物を焼成し粉碎したものや、リン酸イオンを放出するリン化合物及びバナジン酸イオンを放出するバナジウム化合物の混合物を適用することができる。

【0009】 なお、RTECS（米国の公的機関による

化学物質の毒性データ集)には、五酸化バナジウム及びリン酸塩は、急性毒性、慢性毒性共に、クロム酸よりも低いことが記載されている。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】先ず、成膜性樹脂について説明する。プレコート金属板は、塗膜が金属と共に加工されるため、高加工性が要求される。ポリオール成分として、官能基数が少なくとも3のポリエステルポリオールと、2級の水酸基を少なくとも1個有するエポキシ樹脂にラクトン化合物またはアルキレンオキシドを付加させた物と、有機ポリイソシアネートのブロック化物または有機ポリイソシアネートと活性水素化合物とのブロック化物とを組み合わせると、耐折り曲げ性が良好で硬度が高く、しかも耐薬品性、耐汚染性にすぐれた塗膜が得られる。

#### 【0011】本発明に使用する樹脂に用いられる、

(1)の官能基数が少なくとも3のポリエステルポリオールは、ジカルボン酸、グリコールおよび少なくとも3個のOH基を有するポリオールをエステル化することにより得られる。ポリエステルポリオールの製造に用いられるジカルボン酸としては、たとえばコハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ダイマー酸、などの脂肪族系、たとえばフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチルエステル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸ジメチルエステル、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ハイミッック酸、無水メチルハイミッック酸などの芳香族および脂環族系のものがあげられる。グリコールとしては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシビバリン酸のネオペンチルグリコールエステル、トリエチレングリコール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカーボネートジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールなどの脂肪族系のもの、たとえばシクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール、2-メチル-1, 1-シクロヘキサジメタノール、キシリレングリコール、ビスヒ

ドロキシエチルテレフタレート、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体などの脂環族系あるいは芳香族系のものがあげられる。少なくとも3個のOH基を有するポリオールとしては、たとえばグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリンおよびこれらのポリオールを開始剤としたエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体あるいはε-カプロラクトン付加体などがあげられる。

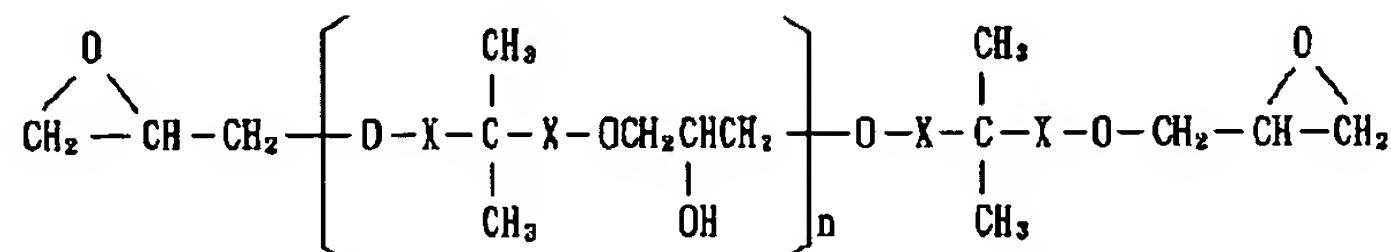
【0012】エステル化反応は、酸成分より過剰のポリオール成分を仕込み、通常の方法により縮合物を留去することによっておこなわれるが、生成物が多官能であるために、反応を進めすぎるとゲル化の恐れがあるので、通常酸価0. 1~50、特に1~20の範囲で停止するのが好ましい。具体的な製造法としては、たとえばジカルボン酸をグリコールのモル数より過剰に仕込み、180~260℃の温度で窒素ガスを吹き込みながら縮合水を留去してゆき、所定の酸価まで反応させて両末端にCOOH基を有するポリエステル化物を得る。ついでこのポリエステル化物の末端がOH基となるように少なくとも3個のOH基を有するポリオールを仕込み、同様に縮合水を留去してゆき、酸価が50以下、好ましくは1~20の範囲で停止させる方法があげられる。また、ジカルボン酸のジメチルエステルを用いる場合は、グリコールのモル数より多く仕込み、上記と同様な条件で縮合物を留去し、両末端がメチルエステル基を有するポリエステル化物を得、ついで少なくとも3個のOH基を有するポリオールを仕込み、前述と同様な条件でエステル交換反応を行い、ポリエステルポリオールを得る。

【0013】無水酸を併用する場合は、まずジカルボン酸をグリコールのモル数より少なく仕込み、上記と同様な条件で縮合物を留去し、まず、両末端にOH基を有するポリエステル化物を得、ついでジカルボン酸無水物を添加し、この開環反応により両末端にCOOH基を有するポリエステル化物を得る。つぎに少なくとも3個のOH基を有するポリオールを仕込み、前述と同様な方法で反応をおこないポリエステルポリオールを得る方法があげられる。本発明に用いられるポリエステルポリオールは官能基数が3~7で、特に4~6で、数平均分子量が600~3500で、かつ水酸基価が80~460のものが特に好ましく、官能基数が3官能未満になると硬化塗膜の硬度が低くなり、また、耐薬品性が悪くなる。

【0014】また、7官能を超えると塗膜の耐折り曲げ性が悪くなることがある。数平均分子量が600未満になると硬化塗膜の光沢が悪くなり、3500を越えると高粘度となり、塗装作業性に問題を生じたり、また、耐汚染性が悪くなることがある。水酸基価が80未満の場

合は硬化塗膜の耐薬品性、耐汚染性が悪くなることがある。また、水酸基価が460を越えると塗膜の耐折り曲げ性が悪くなることもある。

【0015】本発明に用いられるポリオール成分のもう一方の成分である(2)の2級の水酸基を少なくとも1個有するエポキシ樹脂にラクトン化合物またはアルキレ



【0017】この式中、Xはハロゲンで置換されていてよいフェニレン基またはシクロヘキシレン基を、nは0.5~12.0を示す。

【0018】ラクトン化合物またはアルキレンオキシドの付加量は該エポキシ樹脂約95~60重量部に対して約5~40重量部程度である。特に、該エポキシ樹脂約90~70重量部に対してラクトン化合物またはアルキレンオキシドは約10~30重量部が好ましい。上記一般式で表されるエポキシ樹脂のなかで、Xがp-フェニレン基のもので、nは2~9のものが好ましい。ハロゲンとしては、たとえば臭素、塩素などがあげられる。この置換基の数は通常、1~3個程度で、その位置はフェニレン基もしくはシクロヘキシレン基のいずれの位置でもよい。

【0019】ラクトン化合物としては、たとえばβ-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、δ-カプロラクトン、ε-カプロラクトンなどがあげられるが、これらのなかで特にε-カプロラクトンが好ましい。アルキレンオキシドとしては、たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド、グリシジルメタクリレート、エピクロルヒドリンなどがあげられるが、特にエチレンオキシドが好ましい。

【0020】2級の水酸基を少なくとも1個有するエポキシ樹脂にラクトン化合物またはアルキレンオキシドを付加させた物の配合割合はポリオール成分中、約10~70重量%の割合であるが、特に約10~60重量%の範囲で用いるのが好ましい。配合割合が10重量%未満では耐汚染性のうち、特に耐からし汚染性が悪くなることもある。また、70重量%を越えると耐からし汚染性はよくなるが、硬度が非常に低下してしまうことがある。

【0021】本発明に使用する樹脂に用いられる(3)のブロック化物としては、少なくとも2個のNCO基を有する化合物、たとえば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、2,3-ブチレ

ンオキシドを付加させた物としては、下記一般式で表されるエポキシ樹脂にラクトン化合物またはアルキレンオキシドを自体公知の手段により付加させたものがある。

【0016】

【化1】

ンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4'-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナートメチルカプロエートなどの脂肪族ジイソシアネート、たとえば1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアナートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、1,2-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、トランス-シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネートなどのシクロアルキレン系ジイソシアネート、たとえばm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トリレンジイソシアネート、ジアニジンイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、たとえばω,ω'-ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼン、ω,ω'-ジイソシアネート-1,4-ジメチルベンゼン、ω,ω'-ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、α,α,α',α'-テトラメチルメタキシリレンジイソシアネート、α,α,α',α'-テトラメチルパラキシリレンジイソシアネートなどの芳香脂肪族ジイソシアネート、たとえばトリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、ω-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアナートカプロエートなどのトリイソシアネート、たとえば4,4'-ジフェニルジメチルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートなどのテトライソシアネートのブロック化物や、ダイマー、



トリマー、ビュレット、アロファネート、カルボジイミド、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMDI、c-MDI、ポリメリックMDI）、クルードTDI、等のイソシアネート化合物からの誘導体のブロック化物、あるいはこれらと活性水素化合物との反応により得られる末端にNCO基を有するプレポリマーのブロック化物があげられる。

【0022】PCMとして用いる場合、耐候性が要求されるので前述のNCO基を有する化合物のなかでもヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアナートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 4-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルメタキシリレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

【0023】これらのイソシアネート化合物と活性水素化合物との反応より得られる末端にNCO基を有するプレポリマーは前記イソシアネート単量体と活性水素化合物とをイソシアネート基が過剰の状態と反応させることにより得られる。このプレポリマーを製造するのに用いられる活性水素化合物としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸エステル、トリエチレングリコール、水添ビスフェノールA、キシリレングリコール、1, 4-ブチレングリコールなどの2価アルコール、たとえばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオールなどの3価アルコール、たとえばペンタエリスリトールなどの4価アルコールなどの低分子量ポリオール、上記ポリオールのプロピレンオキサイドあるいはエチレンオキサイド付加物などのポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、前述の低分子量ポリオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオールやポリエステルポリオールを製造する際に脂肪酸変性したものなどの高分子量ポリオールがあげられる。これらのポリオールは単独あるいは混合して使用してもよい。

【0024】プレポリマーは、一般にはNCO基/OH基との当量比が約2.0~15、好ましくは約4~8で、通常40~140℃、好ましくは70~100℃で反応をおこなった後、必要ならば未反応のイソシアネート単量体を通常おこなわれている薄膜蒸留法または抽出法などで取り除くことにより得ることができる。この反応には、錫系、鉛系、亜鉛系、鉄系などの有機金属触媒を用いてもよい。

【0025】前述のイソシアネート単量体またはそれらのプレポリマーのブロック化物はイソシアネート単量体またはそれらのプレポリマーを公知の方法によりブロック剤と反応させることによって得られる。この反応に用いられるブロック剤としては、イソシアネートのブロック化に使用されることが知られているブロック剤、たとえばフェノール系、ラクタム系、活性メチレン系、アルコール系、メルカプタン系、酸アミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸塩系、イミン系、オキシム系、あるいは亜硫酸塩系などのブロック剤がいずれも使用されうるが、とりわけフェノール系、オキシム系、ラクタム系、イミン系などのブロック剤が有利に使用される。ブロック剤の具体例としては、次のものがあげられる。

【0026】フェノール系ブロック剤：フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、p-ヒドロキシジフェニル、t-ブチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、o-s e c-ブチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-t-オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸エステルなど。

【0027】ラクタム系ブロック剤： $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタムなど。

【0028】活性メチレン系ブロック剤：マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなど。

【0029】アルコール系ブロック剤：メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、t-アミルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジスチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、メトキシメタノール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチルなどのグリコール酸エステル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの乳酸エステル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、エチレンクロロヒドリン、エチレンブROMヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール、 $\omega$ -ハイドロパーフルオロアルコール、アセトシアンヒドリンなど。

【0030】メルカプタン系ブロック剤：ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなど。

【0031】酸アミド系ブロック剤：アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミドなど。

【0032】イミド系ブロック剤：コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミドなど。

【0033】アミン系ブロック剤：ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミンなど。

【0034】イミダゾール系ブロック剤：イミダゾール、2-エチルイミダゾールなど。

【0035】尿素系ブロック剤：尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、1,3-ジフェニル尿素など。

【0036】カルバミン酸塩系ブロック剤：N-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドンなど。

【0037】イミン系ブロック剤：エチレンイミン、プロピレンイミンなど。

【0038】オキシム系ブロック剤：ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノンオキシムなど。

【0039】重硫酸塩系ブロック剤：重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリなど。

【0040】前述のイソシアネート単量体またはそれらのプレポリマーとブロック剤との反応の具体的な方法としては、たとえばイソシアネート単量体またはそれらのプレポリマーとブロック剤とをNCO基/ブロック剤中の活性水素基の当量比=約0.9~1.0、好ましくは約0.95~1.0で反応させる方法、イソシアネート単量体とブロック剤とをNCO基/ブロック剤中の活性水素基の当量比=約1.1~3.0、好ましくは約1.2~2.0で反応させた後、これに前述のプレポリマーの製造に用いられるような低分子量ポリオール、高分子量ポリオール、水あるいは低級アミンを反応させる方法、あるいはイソシアネート単量体と低分子量ポリオール、高分子量ポリオール、水あるいは低級アミンをNCO基/活性水素基の当量比=約1.6~10.0、好ましくは約2.0~7.0で反応させた後、これにブロック剤を反応させる方法などがあげられる。上記の各反応は活性水素基を持たない溶媒中（例：ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系、ソルベッソー100、ソルベッソー200などの石油系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、たとえばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、たとえばテトラヒドロフランなどのエーテル系など）あるいはこのような溶媒の不存在下に公知の方法で行われる。反応に際しては、たとえば3級ア

ミン、有機金属などの公知の触媒を使用してもよい。本発明に用いられる成膜性樹脂原料は、前述のポリオール（1）および（2）とブロック化物（3）であり、ポリオールとブロック化物の配合割合はOH基/再生NCO基の当量比が約1/2~2/1、特に1/0.8~1/1.2が好ましい。

【0041】次に、非クロム系防錆剤について説明する。塗料中にリン酸イオン源とバナジン酸イオン源を含有させることにより、リン酸イオンだけでは不足するオキシダイザー機能をバナジン酸イオンにより補う。すなわち、本発明を構成する非クロム系防錆剤は、水および酸素の存在する環境下でリン酸イオンを放出するリン酸イオン源、水および酸素の存在する環境下でバナジン酸イオンを放出するバナジン酸イオン源である。

【0042】塗料の防錆力を発現させるには、塗料中にリン酸イオンとバナジン酸イオンが共存すればよく、リン酸イオン及びバナジン酸イオンがそのまま存在しても、水および酸素の存在する環境下でリン酸イオンとバナジン酸イオンを放出する物質を含んでも良い。リン酸イオンは水溶液中において単独で存在することが少なく、種々の形態、例えば縮合体として存在するが、そのような場合でも本明細書中の「リン酸イオン」の概念に含まれるものと理解される。また、バナジン酸イオンとは縮合バナジン酸イオンも含む概念と理解される。リン酸イオン源およびバナジン酸イオン源は主として防錆顔料として提供され、リン化合物とバナジウム化合物を含有し、必要により網目修飾イオン源とガラス状物質の一方または両方を含有する混合物を焼成し粉碎することにより得られる。

【0043】防錆顔料に使用するリン化合物は、オルトリン酸、縮合リン酸、種々の金属のオルトリン酸塩または縮合リン酸塩、五酸化リン、リン酸塩鉱物、市販の複合リン酸塩顔料、またはこれらの混合物物が挙げられる。ここで言うオルトリン酸塩の中にはその一水素塩（ $\text{HPO}_4^{2-}$ の塩）、二水素塩（ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ の塩）も含むものとする。また縮合リン酸塩の中にも水素塩を含むこととする。また縮合リン酸塩にはメタリン酸塩も含み、通常のポリリン酸塩、ポリメタリン酸塩も含むものとする。リン化合物の具体例としてはリン酸塩鉱物、例えばモネタイト、トルフィル石、ウィットロック石、ゼノタイム、スターコライト、ストループ石、ラン鉄鉱等、市販の複合リン酸塩顔料、例えばポリリン酸シリカ等、複合リン酸、例えばピロリン酸、メタリン酸、複合リン酸塩、例えばメタリン酸塩、テトラメタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、ピロリン酸塩、酸性ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、あるいはこれらの混合物が挙げられる。リン酸塩を形成する金属種は特に限定的でなく、アルカリ金属、アルカリ土類金属、その他の典型元素の金属種および遷移金属等が挙げられる。好ましい金属種の例としてはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウ

ム、バリウム、チタン、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、鉛、スズ等が挙げられる。この他にバナジル、チタニル、ジルコニル等、オキソカチオンも含まれる。特に好ましいのはカルシウム、マグネシウムである。アルカリ金属の多量の使用は好ましくない。アルカリ金属のリン酸塩を用いた場合、焼成生成物が水に溶解しすぎる傾向にある。しかしながら、アルカリ金属のリン酸塩を使用した場合において、水への溶解性の制御を防錆剤製造時あるいはその他の時点で実施できれば使用してもよい。そのような制御は例えば、水への溶解性の防止のためのマトリックス材（特に、ガラス状物質）の使用、あるいはコーティング等種々の態様が挙げられる。

【0044】防錆顔料に用いるバナジウム化合物はバナジウムの原子価が0, 2, 3, 4または5のいずれかまたは2種以上を有する化合物であり、これらの酸化物、水酸化物、種々の金属の酸素酸塩、バナジル化合物、ハロゲン化物、硫酸塩、金属粉などが挙げられる。これらは加熱時または水の存在下で分解して酸素と反応し高級化する。例えば金属粉または2価の化合物は最終的に3, 4, 5価のいずれかの化合物に変化する。5価のバナジウム化合物を1つの成分として含むものが好ましい。0価、例えばバナジウム金属粉は上記の理由で使用可能であるが、酸化反応が不十分等の問題があるので実用上好ましくない。5価のバナジウム化合物はバナジン酸イオンを有し、リン酸イオンと加熱反応しヘテロポリマーを作りやすい。バナジウム化合物の具体例としてはバナジウム(II)化合物、例えば酸化バナジウム(I)、水酸化バナジウム(II)、バナジウム(III)化合物、例えば酸化バナジウム(III)、バナジウム(IV)化合物、例えば酸化バナジウム(IV)、ハロゲン化バナジル等、バナジウム(V)化合物、例えば酸化バナジウム(V)、バナジン酸塩、例えば、種々の金属のオルトバナジン酸塩、メタバナジン酸塩またはピロバナジン酸塩、ハロゲン化バナジル等、またはこれらの混合物が挙げられる。バナジン酸塩の金属種はリン酸塩で示したものと同一のものが挙げられる。これはバナジウムの酸化物と種々の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩等とを600℃以上に焼成して作っても良い。この場合もアルカリ金属は水への溶解性の故に余り好ましくないが、リン酸塩において説明した適当な処理をして溶解性を制御すればこれらの使用も差し支えない。またハロゲン化物、硫酸塩も同様である。

【0045】防錆顔料に用いる網目修飾イオンとは、リン化合物とバナジウム化合物との焼成生成物が形成する網目構造を変性するため添加される金属イオン種を意味し、具体的には種々の金属イオン種、例えばアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、その他の典型元素の金属イオンおよび遷移金属イオンが挙げられる。好ましい網目修飾イオンの例としてはリン酸の金属塩が挙げ

られる。網目修飾イオン源は上記金属種の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩あるいは塩化物等が例示され、最も好ましくは酸化物、水酸化物、炭酸塩である。上記金属イオン種の中でアルカリ金属を用いた場合、あるいは上記イオン源として硫酸塩または塩化物を用いた場合にはこれらの化合物が水に溶解しすぎる傾向にある。このような場合でも、前述のごとく適当な措置、例えばマトリックス材の使用あるいは粒子のコーティング等を行って水への溶解性を制御すればよい。

【0046】防錆顔料で用いるガラス状物質とはマトリックス形成性ガラス、例えばケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラスのみならず、これらに金属元素、例えば、網目修飾イオンを含むものを含む。これに該当するガラス状物質は、シリカ（石英）ガラス、ケイ酸塩ガラス、例えばソーダ石灰ケイ酸塩ガラス、鉛-ケイ酸塩ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、鉛-ホウ酸塩ガラス（通称ハンダガラス）、アルミノ-ホウリン酸塩ガラス、アルミノ-ホウ酸塩ガラス、アルミノ-リン酸塩ガラス、等が挙げられる。好ましいガラス状物質の例としては、ソーダ石灰系（Cガラス）、例えば日本ガラス繊維社製ガラスフレーク（CCF-150）、アルミノケイ酸塩ガラス（Eガラス）、例えば日本ガラス繊維社製ガラスフレーク（CEF-150）、ホウケイ酸塩ガラス、例えばコーニング社製のパイレックスが挙げられる。ガラス状物質の微粉末の1gを水100mlに分散・懸濁した時の液の導電率が500 $\mu$ S/cm以下のものが好適である。500 $\mu$ S/cmを超えると防錆能が低下する。

【0047】リン化合物、バナジウム化合物および更に必要に応じガラス状物質、網目修飾イオン源からなる混合物を焼成して、冷却後粉碎することにより本発明に使用する防錆顔料が得られる。混合物中には必要に応じて他の無機物質、例えばマトリックス材等を混合してもよい。焼成は上記成分からなる混合物の焼成生成物の熔融温度（T1）以上の温度、具体的には600℃以上、好ましくは1000℃以上、さらに好ましくは上記T1とガラス状物質の熔融温度の高い方の温度以上で行なわれる。この温度より低いと、反応が不十分となり、各成分が単に混合された状態に残る。このような場合、塗膜の防錆性能を悪化する。リン化合物とバナジウム化合物の配合量は $P_2O_5/V_2O_5$ のモル比に換算して0.3～100、好ましくは1～10である。網目修飾イオン源の添加量は防錆用組成物に用いる防錆剤の全ての金属陽イオン（M）の量を、Mがとりうる酸化物の形（ $MO$ ,  $M_2O_3$ ,  $M_3O_4$ ,  $MO_2$  または  $M_2O$ ）で表して、 $V_2O_5$  と  $P_2O_5$  のモル数の和の3倍以下、好ましくは0～2.0倍となるように添加する。Mがとりうる酸化物の形はMが1価金属の場合は $M_2O$ 、Mが2価金属の場合は $MO$ 、Mが3価金属の場合は $M_2O_3$ 、M



が4価の場合は $\text{MO}_2$ 、さらにMが2価、3価の混合原子価（例えばMnは焼成した条件で2価、3価をとりやすい）ものは $\text{M}_3\text{O}_4$ で代表して表すこととする。ガラス状物質はリン化合物、バナジウム化合物および網目修飾イオン源の合計5～500倍、好ましくは10～1000倍の量で配合する。上記範囲を超えると十分な防錆性は得られない。

【0048】以上、本発明に使用する成膜性樹脂及び、非クロム系防錆剤について説明した。これらを混合させて成る塗料を、プレコート金属板に適用することにより、低毒性でかつ高い耐食性を得ることができる。配合量は、塗料全固形分100重量部に対して、リン酸イオン源とバナジン酸イオン源の両者を合わせて0.1～50部、好ましくは0.5～20部である。0.1重量部未満だと、十分な防錆効果が発現されず、50重量部を越えると、硬化後の塗膜の凝集力が低下し、十分な塗膜強度が得られない。

【0049】本発明に使用する成膜性樹脂原料は、そのままでも、加熱により十分に成膜されるが、塗料化に際し、ポリオールおよびブロック化物以外に、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、2-エトキシエチルアセテートなどのエステル系、キシレン、トルエンなどの芳香族系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系、ソルベッソー100、ソルベッソー200などの石油系といった有機溶媒、たとえば着色顔料や体質顔料、シリコン系、アミン系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ヒマシ油系、合成ワックス系、ペントナイト系などの分散剤、消泡剤、レベリング剤、揺変剤、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系などの安定剤、錫系、鉛系、亜鉛系、鉄系などの反応触媒、紫外線防止剤などを必要に応じて加えてもよい。このようにして得られた本発明の塗料は、金属板に塗布後、到達板温度（以下PMTという場合もある）約150～350℃、加熱時間約20～120秒程度で加熱することにより、ブロック化物中に含まれるブロック剤が解離してNCO基を再生し、この再生NCO基がポリオール中のOH基と反応して硬化した塗膜を与える。

【0050】本発明の塗料は、金属板上に1コートして

使用しても良いが、2コート以上のPCMのプライマーとして使用する場合に大きな効果を示す。

【0051】本発明の塗料を適用する金属板としては、例えば、熱延鋼板、冷延鋼板や、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛合金めっき鋼板、アルミめっき鋼板、クロムめっき鋼板、ニッケルめっき鋼板、銅めっき鋼板などのめっき鋼板、ステンレス鋼板、アルミ板、銅板、アルミ合金板など、公知の金属板あるいは合金板を使用すればよい。また、これらの金属板に、クロメート、リン酸塩、シランカップリング剤、タンニン酸、バナジン酸、チオ尿素等による塗装前処理を行うことにより、より高い耐食性、塗膜密着性が得られる。ただし、クロメート処理を行うことは毒性の点から好ましくなく、極力避けるべきである。

【0052】

【実施例】以下本発明を参考例及び実施例により詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、断り無く示した部あるいは%はそれぞれ重量部もしくは重量%を示す。

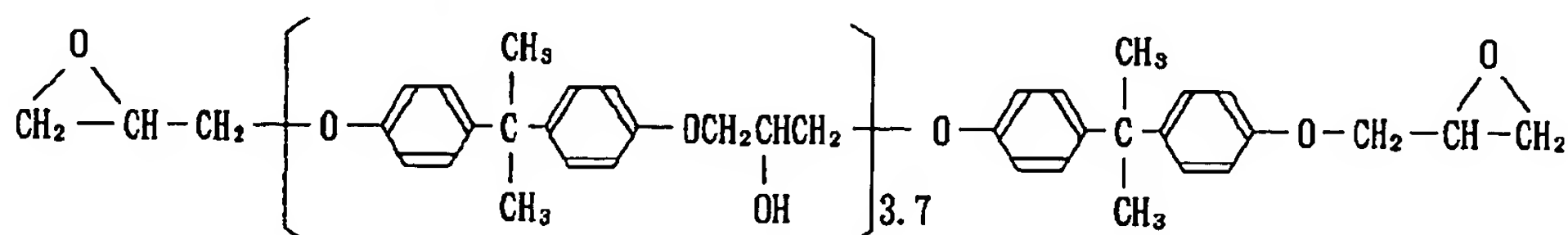
【0053】以下の参考例1～7においてポリオールの製造を説明する。

【参考例1】水添ビスフェノールA 364.9部

(1.52モル)、アジピン酸441.6部(3.02モル)を反応容器に仕込み、220℃に加熱して窒素ガスを吹き込み、生成する縮合水を留去しながら反応させ、酸価250.0となったところでトリメチロールプロパン（以下、TMPという）304.1部(2.27モル)を仕込み、同様に縮合水を留去しながら反応させ、酸価2.6、水酸基価187.2、官能基数5、数平均分子量1478のポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオール600部と下記式のエポキシ樹脂80重量部に対してε-カプロラクトン20重量部を付加させたもの（プラクセルG-402（ダイセル化学工業（株）製）、水酸基価119、エポキシ当量1250）400部とをシクロヘキサノン1500部に溶解し、固形分40%の溶液とした。この溶液の性状を表1に示した。

【0054】

【化2】



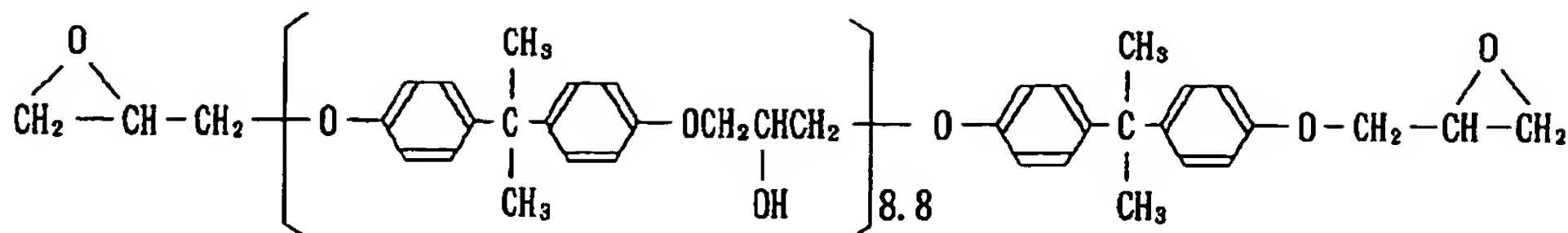
【0055】【参考例2】参考例1で得られたポリエステルポリオール800部と下記式のエポキシ樹脂80重量部に対してε-カプロラクトン20重量部を付加させた物（プラクセルG-702（ダイセル化学工業（株）

製）、水酸基価140、エポキシ当量2710）の200部をシクロヘキサノン1500部に溶解し、固形分40%の溶液とした。この溶液の性状を表1に示した。

【0056】



【化3】



【0057】〔参考例3〕1, 6-ヘキサンジオール205. 8部(1. 74モル)、ジメチルイソフタレート670. 1部(3. 45モル)と酢酸亜鉛0. 1gを反応容器に仕込み、220℃に加熱して窒素ガスを吹き込み、生成するメタノールを留去しながら反応させ、メタノールが121ml留出したところでTMP 347. 2部(2. 59モル)を仕込み、同様にメタノールを留去しながら反応させ、酸価1. 4、水酸基価193. 6、官能基数5、数平均分子量1438のポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオール600部と参考例1のプラクセルG-402 400部をシクロヘキサノン1500部に溶解し、固形分40%の溶液とした。この溶液の性状を表1に示した。

【0058】〔参考例4〕3-メチル-1, 5-ペンタンジオール245. 3部(2. 08モル)、アジピン酸541. 6部(3. 71モル)を反応容器に仕込み、220℃に加熱して窒素ガスを吹き込み、生成する縮合水を留去しながら反応させ、酸価280. 0となったところでTMP 372. 9部(2. 78モル)とジブチルチンジラウレート0. 1部を仕込み、同様に縮合水を留去しながら反応させ、酸価1. 6、水酸基価216. 0、官能基数5、数平均分子量1289のポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオール800部と参考例1のプラクセルG-402 200部をシクロヘキサノン1500部に溶解し、固形分40%の溶液とした。この溶液の性状を表1に示した。

【0059】〔参考例5〕エチレングリコール151. 8部(2. 45モル)、コハク酸550. 0部(4. 66モル)を仕込み、参考例1と同様な条件で反応させ、酸価が420. 0となったところでペンタエリスリトール159. 3部(1. 17モル)を仕込み、エステル化反応を続け、酸価が165. 0となったところで、さらにペンタエリスリトール159. 3部(1. 17モル)とTMP 157. 0部(1. 17モル)を仕込み、縮合水を留去し、酸価3. 8、水酸基価447. 8、官能基数7、数平均分子量870のポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオール800部と参考例1のプラクセルG-402 200部をシクロヘキサノン1500部に溶解し、固形分40%の溶液とした。この溶液の性状を表1に示した。

【0060】〔参考例6〕ビスヒドロキシエチルテレフタレート325. 9部(1. 28モル)、セバシン酸513. 8部(2. 54モル)を仕込み、参考例1と同様

な条件で反応させ、酸価が184. 4となったところでTMP 256. 7部(1. 91モル)を仕込み、縮合水を留去してゆき酸価8. 0、水酸基価168. 3、官能基数5、数平均分子量1591のポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオール800部と参考例1のプラクセルG-402 200部をシクロヘキサノン1500部に溶解し、固形分40%の溶液とした。この溶液の性状を表1に示した。

【0061】〔参考例7〕エチレングリコール183. 4部(2. 95モル)、コハク酸664. 7部(5. 63モル)を仕込み、参考例1と同様な条件で反応させ、酸価が420. 0となったところでTMP 189. 4部(1. 41モル)を仕込み、エステル化反応を続け、酸価が170. 0となったところで更にエチレングリコール183. 4部(2. 95モル)を仕込み、縮合水を留去して、酸価1. 5、水酸基価215. 5、官能基数3、数平均分子量776のポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオール800部と参考例2のプラクセルG-702 200部をシクロヘキサノン1500部に溶解し、固形分40%の溶液とした。この溶液の性状を表1に示した。

【0062】以下の参考例8～13ではブロック化物の製造を説明する。

〔参考例8〕1, 3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン241. 6部をソルベッソー100 400. 0部に溶解し、メチルエチルケトキシム180. 6部を1時間で滴下する。滴下終了後さらに1時間75～80℃に加熱する。次にジブチル錫ジラウレート0. 6部とポリエステルポリオール(アジピン酸876. 6部、エチレングリコール186. 3部、TMP 201. 2部、ジブピレングリコール402. 3部を常法により縮合させて得られる酸価3. 5、水酸基価172. 0、固形分100%) 177. 0部を加え75～80℃で6時間反応させる。かくして再生イソシアネート基含量8. 5%、固形分60%のブロック化物溶液を得た。この溶液の性状を表2に示した。

【0063】〔参考例9〕2リットルの4径フラスコにTMP-3-イソシアナートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート付加体の溶液(タケネートD-140N(武田薬品工業(株)製)、固形分75%、イソシアネート含量10. 78%、酢酸エチル溶液)を801. 2部およびセロソルブアセテート316. 1部を仕込み、窒素ガス雰囲気下で、内温が60

～70℃を保つようにメチルエチルケトキシムの182.7部を徐々に滴下し、添加完了後、約4時間上記温度に保つと固形分60%、再生イソシアネート基含量6.64%のブロック化物溶液を得た。この溶液の性状を表2に示した。

【0064】〔参考例10〕 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼン307.5部をソルベソ-100 519.1部およびメチルエチルケトン129.7部に溶解し、メチルエチルケトキシム237.2部を約2時間で滴下する。滴下終了後さらに1時間75～80℃に加熱する。次にジブチル錫ジラウレート0.3部と参考例8に用いたポリエステルポリオール(232.4部を加え75～80℃で6時間反応させる。かくして再生イソシアネート基含量8.02%、固形分55%のブロック化物溶液を得た。この溶液の性状を表2に示した。

【0065】〔参考例11〕2リットルの4径フラスコにTMP-ヘキサメチレンジイソシアネート付加体(タケネートD-160N(武田薬品工業(株)製)、固形分75%、イソシアネート含量13.2%)を760.7部およびセロソルブアセテート325.6部を仕込み、窒素ガス雰囲気下で、内温が60～70℃を保つようにメチルエチルケトキシムの213.7部を徐々に滴下し、添加完了後、約2時間上記温度に保つと固形分60%、再生イソシアネート基含量7.77%、のブロック化物溶液を得た。この溶液の性状を表2に示した。

【0066】〔参考例12〕4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)228.6部をトルエン160.0部およびシクロヘキサノン160.0部に溶解し、メチルエチルケトキシム126.5部を約1時間で滴下する。滴下終了後さらに1時間75～80℃に加熱する。次に1,1,3,3-テトラn-ブチルー1,3-ジアセトキシジスタノキサン0.48部とポリエステルポリオール(参考例8に用いたポリエステルポリオールと同じ)123.92部を加え75～80℃で8時間反応させる。かくして再生イソシアネート基含量7.6%、固形分60%のブロック化物溶液を得た。この溶液の性状を表2に示した。

【0067】〔参考例13〕2リットルの4径フラスコに攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却用コンデンサーを取り付け、TMPと $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルメタキシリレンジイソシアネートとの付加体(室温で固形状物、イソシアネート含量13.3%)を500部、酢酸エチル427.1部および1,1,3,3-テトラn-ブチルー1,3-ジアセトキシジスタノキサン0.19部を仕込み、窒素ガス雰囲気下で、内温60～70℃を保つようにメチルエチルケトキシムの140.5部を徐々に滴下してゆき、添加完了後、約4時間上記温度に保つと固形分60%、再生イソシアネート基含量6.20%のブロック化物溶液を得た。この溶液

の性状を表2に示した。

【0068】以下の参考例14～17では防錆剤の製造を説明する。

〔参考例14〕表3に示す成分を混合することにより防錆剤14a～14dを得た。

【0069】〔参考例15〕表4に示す成分を、併せて表4に示す条件で焼成、冷却、粉碎することにより防錆剤15a～15iを得た。

【0070】〔参考例16〕表5に示す成分を、併せて表5に示す条件で焼成、冷却、粉碎することにより防錆剤16a～16eを得た。

【0071】〔参考例17〕表6に示す成分を混合したあと、140℃で熔融し、冷却、粉碎することにより防錆剤17a～17dを得た。

【0072】次に、本発明の実施例と比較例を説明する。本実施例は、成膜性樹脂として、参考例1～7のポリオールと参考例8～13のブロック化物との各種組み合わせによって形成される樹脂と、非クロム系防錆剤として、参考例14～17で調製した防錆剤(防錆剤14a～14d, 15a～15i, 16a～16e, 17a～17d)との各種組み合わせにより作製した塗料の性能を調べたものである。比較例については、比較樹脂として、メラミンアルキド樹脂(日本ペイント社製オルガセレクト100)、及びエポキシナイロン樹脂(東亜合成社製FS75SZ改)を使用した。また、比較防錆剤は、ストロンチウムクロメート、第2リン酸マグネシウム、 $2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  焼成物、及び防錆剤無添加とした。

【0073】〔実施例1〕参考例1で得られたポリオール溶液43.4部と参考例8のブロック化物24.5部を仕込み(NCO/OH当量比=1.0)、ついで防錆剤14aのリン化合物とバナジウム化合物の混合物を10.0部仕込む。更に触媒として1,1,3,3-テトラn-ブチルー1,3-ジアセトキシジスタノキサン0.024部を添加してペイントコンディショナーにより十分混練し、PCMプライマー用エナメル溶液を得た。この溶液を、前処理としてリン酸亜鉛処理(付着量:片面当たり $2\text{g}/\text{m}^2$ )を施した0.6mm厚の溶融亜鉛めっき鋼板(亜鉛付着量:片面当たり $60\text{g}/\text{m}^2$ )の両面に、乾燥膜厚にして $5\mu\text{m}$ になるようにバーコーターで塗布し、熱風オーブンでPMT 210℃、到達時間45秒間の条件で焼き付け水冷した後、トップコートとして高分子ポリエステル系塗料(日本ペイント社製FL100HQ)を、乾燥膜厚にして $16\mu\text{m}$ になるようにバーコーターで塗布し、熱風オーブンでPMT 230℃、到達時間45秒間の条件で焼き付け、水冷した。反対面(裏面)はすべて、メラミンアルキド系塗料を、乾燥膜厚にして $7\mu\text{m}$ バーコーターにて塗布し、PMT 230℃、到達時間45秒間の条件で焼き付けた。

【0074】【実施例2～35】表7に示すような配合を用い実施例1と同様の条件で混練してプライマー用エナメル溶液を得、実施例1と同様の条件で焼き付け水冷した。表7の「ポリオール」と「ブロック化物」の欄中の各数字は、各例で使用したポリオールおよびブロック化物を調製した参考例の番号を示している。

【0075】【比較例1～23】表8に示すような配合で混練してプライマー用エナメル溶液を得、実施例1と同様の条件で焼き付け水冷した。表8の「ポリオール」と「ブロック化物」の欄中の各数字は、各例で使用したポリオールおよびブロック化物を調製した参考例の番号を示している。

【0076】各実施例及び比較例の耐食性の評価を、おもて側塗膜について行い、SST（JIS Z 2371 塩水噴霧試験方法に基づく）240時間及びHCT（耐湿性試験：50℃、98%相対湿度）500時間による、鋼板の切断面からの膨れ幅、クロスカット部からの膨れ幅、及び平面部のプリスターの程度にて判定した。これらは以下のような基準で評点付けた。

【0077】切断面からの膨れ幅

- ◎ 膨れなし
- 膨れ幅の最大が3mm未満
- △ 膨れ幅の最大が3mm以上10mm未満
- × 膨れ幅の最大が10mm以上

【0078】クロスカット部からの膨れ幅

- ◎ 膨れなし
- 膨れ幅の最大が1mm未満
- △ 膨れ幅の最大が1mm以上3mm未満

× 膨れ幅の最大が3mm以上

【0079】平面部のプリスター

- ◎ プリスターなし
- プリスター面積が全体の0.5%未満
- △ プリスター面積が全体の0.5%以上2%未満
- × プリスター面積が全体の2%以上

【0080】毒性については、クロムを使用しているものを毒性有り、クロム未使用のものを毒性無しとした。

【0081】実施例の結果を表7に、比較例の結果を表8に示す。実施例では、クロムを使用していないため毒性が低く、かつ、各種耐食性が良好であることがわかる。一方、比較例1～16では、樹脂としては参考例に示すものを使用しているが、防錆剤として適切なものを使用していないため、何らかの問題が生じている。すなわち、比較例1～9及び13は、バナジン酸イオン源のみ含有し、比較例10及び14は、リン酸イオン源のみ含有するために、十分な耐食性が得られていない。比較例12及び16は、防錆剤を添加していないので、耐食性が得られていない。比較例11及び15は、ストロンチウムクロメートを使用しているために、耐食性には優れるが、毒性がある。比較例17及び18は、防錆剤としては参考例に示すものを使用しているが、樹脂として適切なものを使用していないため、耐食性に劣る。比較例19～23は、樹脂、防錆剤ともに適当でなく、耐食性あるいは毒性に問題が生じている。

【0082】

【表1】

表1 ポリオール

			参 考 例						
			1	2	3	4	5	6	7
ポリオールの割合 1合 ル%	ポリエステルポリオール		60	80	60	80	80	80	80
	エポキシ樹脂の付加物	テトラセル G-402	40	—	40	20	20	20	—
		テトラセル G-702	—	20	—	—	—	—	20
溶液の性状	希 釈 溶 剤		ジブチルセリトン	ジブチルセリトン	ジブチルセリトン	ジブチルセリトン	ジブチルセリトン	ジブチルセリトン	ジブチルセリトン
	不揮発分(%)		40	40	40	40	40	40	40
	酸 価		0.6	0.8	0.3	0.5	1.2	2.5	0.5
	水 酸 基 価		64.0	71.1	65.5	78.6	152.8	63.4	80.2

【0083】

【表2】

表2 ブロック化物

		参 考 例					
		8	9	10	11	12	13
溶性 液状 の	不 揮 発 分 (%)	60	60	55	60	60	60
	再生イソシアネート基含量 (%)	8.5	8.64	8.02	7.77	7.6	6.2

【0084】

【表3】



表3 防錆剤

防錆剤	リン化合物 (重量部)	バナジウム化合物 (重量部)
14a	第2リン酸マグネシウム (5)	$Mn_2O_3 \cdot V_2O_5$ 焼成物 (5)
14b	第2リン酸マグネシウム (7)	$3ZnO \cdot V_2O_5$ 焼成物 (3)
14c	第2リン酸カルシウム (5)	$Mn_2O_3 \cdot V_2O_5$ 焼成物 (5)
14d	第2リン酸カルシウム (1)	酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) 第1リン酸カルシウム ( $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ) 水酸化カルシウム ( $Ca(OH)_2$ )

\*)  $V_2O_5$  と  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  と  $Ca(OH)_2$  をモル比で 0.7 : 0.5 : 1.4 の比で混合し、

乳鉢で5時間攪拌した。生成した反応物を200℃で1時間乾燥した後、更に乳

鉢で1時間粉碎した。

【0085】

【表4】

表4 防錆剤

防錆剤	リン化合物 (x)	バナジウム化合物 (y)	モル比 (x/y)*	焼成温度 (℃)	焼成時間 (h)	冷却速度 (℃/分)
15a	オルトリン酸	$3CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	5 / 1	600	1	100
15b	メタリン酸	$CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1 / 1	800	1	100
15c	ピロリン酸	$MnO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1 / 1	800	1	100
15d	リン酸カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$	酸化バナジウム(V) V205	1 / 1	1100	2	300
15e	リン酸1水素マグネシウム $MgHPO_4$	"	2 / 1	1100	2	300
15f	オルトリン酸マグネシウム $Mg_3(PO_4)_2$	$CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1 / 1	1400	2	500
15g	リン酸亜鉛処理スラッジ	$3CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1 / 1	1400	2	600
15h	メタリン酸カルシウム $CaO \cdot P_2O_5$	$MgO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1 / 1	1200	1	200
15i	メタリン酸カルシウム $CaO \cdot P_2O_5$	$CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	50 / 1	1100	2	300

\*) リン化合物及びバナジウム化合物量をそれぞれ $P_2O_5$ 、 $V_2O_5$ 量に換算したときのモル比

【0086】

【表5】

表5 防錆剤

防錆剤	リン化合物 (x)	バナジウム化合物 (y)	網目修飾イオン源(z)	モル比 (x:y:z)*	焼成温度 (℃)	焼成時間 (h)	冷却速度 (℃/分)
16a	$Ca(H_2PO_4)_2$	バナジウム(V) 酸化物 ( $V_2O_5$ )	$3CaO \cdot B_2O_3$ の焼成物	2 : 1 : 6	1100	1	300
16b	$MgHPO_4$	" ( $V_2O_5$ )	$CaO$	2.5 : 1 : 10	1100	1	300
16c	$Mg_3(PO_4)_2$	" ( $V_2O_5$ )	$CaO$	3 : 1 : 10	1400	3	600
16d	$P_2O_5$	$V_2O_5$ と $V_2O_3$ の混合物 (モル比 1 : 1)	$CaO$	1 : 1 : 4	650	1	300
16e	$P_2O_5$	$CoO \cdot V_2O_5$ 焼成物	$Ca(OH)_2$	2 : 1 : 6	1100	2	500

\*) リン化合物及びバナジウム化合物量をそれぞれ $P_2O_5$ 、 $V_2O_5$ 量に換算、網目修飾イオン源量をそのMが

とりうる酸化物の形での量としたときのモル比

【0087】

【表6】

表6 防錆剤

防錆剤	リン化合物 (x)	バナジウム化合物 (y)	網目修飾イオン源 (z)	モル比 (x:y:z) *	ガラス状物質	重量比** (倍)
17a	メタリン酸	$V_2O_5$	LiOH	2 : 1 : 4.5	バイレックス	50
17b	メタリン酸	$V_2O_5$	LiOH	2 : 1 : 4.5	Cガラス	50
17c	メタリン酸	$V_2O_5$	LiOH	2 : 1 : 4.5	Eガラス	50
17d	メタリン酸	$V_2O_5$	LiOH	2 : 1 : 4.5	バイレックス	10

\*) リン化合物及びバナジウム化合物量をそれぞれ $P_2O_5$ 、 $V_2O_5$ 量に換算、網目修飾イオン源量をそのM  
がとりうる酸化物の形で量としたときのモル比

【0088】\*) リン化合物+バナジウム化合物+網目修飾イオン源の総量に対するガラス状物質の重量比

表7 実施例

	No.	樹脂		防錆剤	SST 240時間			HCT 500時間			毒性
		ポリイソブレン	ブロック 化合物		切断面	知込部	平面部	切断面	知込部	平面部	
実 施 例	1	1	8	14a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	2	3	8	14a	○	○	◎	○	◎	◎	無し
	3	3	10	14a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	4	3	11	14a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	5	3	12	14a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	6	5	12	14a	○	○	◎	○	◎	◎	無し
	7	6	13	14a	○	○	◎	○	◎	◎	無し
	8	7	12	14a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	9	2	8	14a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	10	2	8	15a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	11	2	8	15b	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	12	2	8	16a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	13	2	8	17a	○	○	◎	○	◎	◎	無し
	14	4	9	14a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	15	4	9	14b	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	16	4	9	14c	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	17	4	9	14d	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	18	4	9	15a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	19	4	9	15b	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	20	4	9	15c	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	21	4	9	15d	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	22	4	9	15e	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	23	4	9	15f	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	24	4	9	15g	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	25	4	9	15h	○	○	◎	○	◎	◎	無し
	26	4	9	15i	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	27	4	9	16a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	28	4	9	16b	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	29	4	9	16c	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	30	4	9	16d	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	31	4	9	16e	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	32	4	9	17a	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	33	4	9	17b	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	34	4	9	17c	○	○	◎	◎	◎	◎	無し
	35	4	9	17d	○	○	◎	◎	◎	◎	無し

【表8】

【0089】

表 8 比較例

	No.	樹脂		防錆剤	S S T 2 4 0 時間			H C T 5 0 0 時間			毒性
		ポリオール	有機物		切断面	20mm	平面部	切断面	20mm	平面部	
比較例	1	1	8	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	×	△	○	△	○	○	無し
	2	3	8	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	×	△	○	△	○	○	無し
	3	3	10	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	△	△	◎	△	○	○	無し
	4	3	11	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	△	△	○	△	○	○	無し
	5	3	12	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	×	△	○	△	○	○	無し
	6	5	12	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	△	△	○	△	○	○	無し
	7	6	13	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	△	△	◎	△	○	○	無し
	8	7	12	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	△	△	◎	△	○	○	無し
	9	2	8	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	△	△	○	△	○	○	無し
	10	2	8	第 2 リン酸マグネシウム	×	△	△	△	△	×	無し
	11	2	8	ストロンチウムコバレー	○	○	◎	◎	◎	◎	有り
	12	2	8	未添加	×	×	×	×	×	×	無し
	13	4	9	2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	△	△	◎	△	○	○	無し
	14	4	9	第 2 リン酸マグネシウム	△	△	○	△	○	○	無し
	15	4	9	ストロンチウムコバレー	○	○	◎	◎	◎	◎	有り
	16	4	9	未添加	×	×	×	×	×	×	無し
	17	I 樹脂		14a	×	×	×	△	△	×	無し
	18	メタリカル		14a	△	○	◎	○	○	○	無し
	19	I 樹脂		2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	×	×	×	△	△	×	無し
	20	メタリカル		2C <sub>1</sub> O・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	×	×	○	△	△	○	無し
	21	メタリカル		第 2 リン酸マグネシウム	×	×	○	△	△	○	無し
	22	メタリカル		ストロンチウムコバレー	○	○	◎	○	○	◎	有り
	23	メタリカル		未添加	×	×	×	×	×	×	無し

【0090】

【発明の効果】本発明の塗料を塗布したPCMは、低毒性でかつ耐食性に優れている。したがって、人の手に触

れたり、食品が接触する可能性のある家電製品などに有利に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 金井 洋  
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 植田 浩平  
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 高橋 彰  
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

(72)発明者 野村 広正  
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 宮林 栄明  
大阪府大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(72)発明者 平田 文明  
大阪府大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

Fターム(参考) 4J038 DB471 DG111 DG301 GA03  
HA066 HA126 HA216 HA246  
HA376 HA396 HA416 HA426  
KA08 NA03 NA27 PB05 PB09  
PC02  
4K026 AA02 AA07 AA13 AA22 BA04  
BA12 BB08 CA16 CA23 CA30  
CA37 CA38 EB08